

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JF C1/03699

27.04.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

REC'D 22 JUN 2001

WIPO PCT

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月 6日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-030250

出 願 人  
Applicant(s):

ティーディーケー株式会社

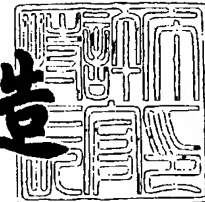
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 5月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3048848

特 2 0 0 1 - 0 3 0 2 5 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-02230

【提出日】 平成13年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/34

H01F 17/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 遠藤 真規

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 中野 敦之

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【選任した代理人】

【識別番号】 100104880

【弁理士】

【氏名又は名称】 古部 次郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-131271

【出願日】 平成12年 4月28日

特2001-030250

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁性フェライト粉末、磁性フェライト焼結体、積層型フェライト部品および積層型フェライト部品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折において六方晶系フェライトのZ相 ( $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ : M=アルカリ土類金属の1種または2種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上) のピーク強度比が30%以上であり、

粒度分布のピーク値が0.1~3  $\mu m$ の範囲にあることを特徴とする磁性フェライト粉末。

【請求項2】 硼珪酸ガラス、硼珪酸亜鉛ガラス、CuOおよび $Bi_2O_3$ のうち1種または2種以上を0.5~20wt%添加した請求項1に記載の磁性フェライト粉末。

【請求項3】 CuOおよび $Bi_2O_3$ を合計で0.5~20wt%添加した請求項1に記載の磁性フェライト粉末。

【請求項4】  $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相(ただし、M=Ba、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上)が主相をなし、

粉体比表面積が5~30  $m^2/g$ であることを特徴とする磁性フェライト粉末。

【請求項5】 Baの一部をSrで置換したことを特徴とする請求項4に記載の磁性フェライト粉末。

【請求項6】  $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相(ただし、M=Ba、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上)が主相をなし、

さらにCuOおよび $Bi_2O_3$ を合計で0.5~20wt%含み、CuOは主に結晶粒内に存在し、 $Bi_2O_3$ は主に結晶粒界に存在することを特徴とする磁性フェライト焼結体。

【請求項7】 Baの一部をSrで置換したことを特徴とする請求項6に記

載の磁性フェライト焼結体。

【請求項8】 磁性フェライト層と内部電極とが交互に積層されるとともに、前記内部電極と電氣的に接続された外部電極とを有する積層型フェライト部品であって、

前記磁性フェライト層はX線回折において六方晶系フェライトのZ相 ( $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ : M=アルカリ土類金属の1種または2種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上) が主相をなし、その平均結晶粒径が1~5  $\mu m$ である磁性フェライト焼結体から構成され、

前記内部電極はAgまたはAg合金から構成されることを特徴とする積層型フェライト部品。

【請求項9】 前記積層型フェライト部品は、前記磁性フェライト層と前記内部電極層が同時に焼成されたものであり、かつ前記磁性フェライト層の密度が5 g/cm<sup>3</sup>以上である請求項8に記載の積層型フェライト部品。

【請求項10】 前記磁性フェライト層はCuOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を合計で0.5~20wt%を含み、CuOは主に結晶粒内に存在し、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は主に結晶粒界に存在する請求項8または9に記載の積層型フェライト部品。

【請求項11】 磁性フェライト層と内部電極とが積層された積層型フェライト部品の製造方法であって、

磁性フェライトの原料粉末を混合する工程と、

混合された原料粉末を1200℃以上の温度範囲で仮焼きする工程と、

得られた仮焼き体を粒度分布のピーク値が0.1~3  $\mu m$ の範囲となるように粉砕する工程と、

得られた粉砕粉末を用いて磁性層形成用のシートまたはペーストを得る工程と、

前記シートまたはペーストと内部電極用材料を交互に積層して積層成形体を得る工程と、

前記積層成形体を960℃以下の温度で焼成する工程と、  
を有し、

前記磁性フェライト層が、X線回折において六方晶系フェライトのZ相 ( $M_3$

$\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  : M=アルカリ土類金属の1種または2種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上)のピーク強度比が30%以上である磁性フェライト焼結体からなることを特徴とする積層型フェライト部品の製造方法。

【請求項12】 前記各原料粉末の粉体比表面積が $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項11に記載の積層型フェライト部品の製造方法。

【請求項13】 前記粉砕粉末の粉体比表面積が $8\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である請求項11または12に記載の積層型フェライト部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は積層型チップビーズ、積層型インダクタなどの積層型チップフェライト部品、LC複合積層型部品を代表とする複合積層型部品に用いられる磁性フェライトおよび積層型フェライト部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

積層型チップフェライト部品および複合積層型部品(本明細書中では積層型フェライト部品と総称する。)は、体積が小さいこと、信頼性が高いことなどから、各種電気機器に用いられている。この積層型フェライト部品は、通常、磁性フェライトからなる磁性層用のシートまたはペーストと内部電極用のペーストとを厚膜積層技術によって積層一体化した後、焼成し、得られた焼結体表面に外部電極用ペーストを印刷または転写した後に焼き付けて製造される。なお、積層一体化した後に焼成することを同時焼成と呼んでいる。内部電極用の材料としてはその低抵抗率からAgまたはAg合金が用いられているため、磁性層を構成する磁性フェライト材料としては、同時焼成が可能、換言すればAgまたはAg合金の融点以下の温度で焼成ができることが絶対条件となる。したがって、高密度、高特性の積層型フェライト部品を得るためには、AgまたはAg合金の融点以下の低温で磁性フェライトを焼成できるかが鍵となる。

AgまたはAg合金の融点以下の低温で焼成できる磁性フェライトとしてNi

CuZnフェライトが知られている。つまり、微粉碎によって比表面積を  $6 \text{ m}^2 / \text{g}$  程度以上とした原料粉末を用いたNiCuZnフェライトは、Agの融点（ $961.93^\circ\text{C}$ ）以下で焼成できるため、積層型フェライト部品に広く用いられている。

## 【0003】

近年、クロック周波数の高周波化に伴い六方晶系フェライトが注目をあびている。六方晶系フェライトの中には、M型、U型、W型、X型、Y型およびZ型の6種類があり、これらはMn系やNi系などの立方晶系フェライトと異なった特徴を有している。この中でZ型は $\text{M}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ の一般式を有している。ここで、Mはアルカリ土類金属、Meは2価の金属イオンである。Z型の六方晶系フェライトの中でもコバルト金属イオンを含有したZ型の六方晶系フェライトは、異方性が大きいためにスピネル型酸化物磁性材料より高周波領域まで高透磁率を有することが可能である。このコバルト金属イオンを含有したZ型の六方晶系フェライトは、 $\text{Co}_2\text{Z}$ と呼ばれている。

Z型の六方晶系フェライトが優れた高周波特性を有することは以前から知られていたが、いくつかの問題点を有するために実用化には未だ到っていない。つまり、Z相生成に到るまでにM、W、Y相が出現し、この異相の生成により透磁率が低下するのである。また、Z型の六方晶系フェライト焼結体は焼結体密度が低いことも指摘されている。焼結体密度が低いと、表面実装部品として用いられる場合の機械的強度が問題となる。また、焼結体密度と透磁率は密接な関係があり、焼結体密度が低いと透磁率自体も低くなり、本来の磁気特性を発揮することができない。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

焼結体密度を上げ、かつ高周波領域においても透磁率の減少が抑制された六方晶系フェライト材料が特開平9-110432号公報に開示されている。特開平9-110432号公報に開示された六方晶系フェライト材料は、 $\text{SiO}_2$ 、CaOを所定量添加する点に特徴がある。ところが、特開平9-110432号公報に開示された六方晶系フェライト材料は、 $1150 \sim 1350^\circ\text{C}$ で焼成がなさ

れることを前提にしている。したがって、同時焼成することができず、積層型フェライト部品への適用は困難である。

六方晶系フェライト材料の低温焼結への対応を特開平9-167703号公報が提案している。具体的には、 $(Ba, Sr, Pb)_3(Co_{1-x}Cu_x)_2Fe_{24}O_{41}$ の組成、つまり、アルカリ土類金属の一部をPbで置換し、かつCoの一部をCuで置換することにより低温度で緻密化が可能であることを指摘している。ところが、特開平9-167703号公報により得られた六方晶系フェライト材料は、M相、Y相、W相、X相およびU相を主相とするものであり、高周波帯域まで高透磁率であるZ相を主相とする六方晶系フェライト材料を得るに到っていない。

以上の通りであり、低温焼成可能でかつZ相を主相とする六方晶系フェライト材料はこれまで得られていない。そこで本発明は、低温焼成可能なために積層型フェライト部品への適用ができ、かつZ相を主相とする六方晶系フェライト材料、およびそれを用いた積層型フェライト部品の提供を課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

従来、ギガ帯域で使用できるZ型の六方晶系フェライトは1250～1350℃の高温焼成を行わなければ磁気特性が得られないため、内部電極用材料であるAgの融点以下である960℃以下では焼成することができず、Agとの同時焼成が必要な積層型チップフェライト部品を得ることができなかった。また、低温焼成が可能な六方晶系フェライト材料の提案はあるものの、それはZ相を主相とするものではなかった。以上に対して本発明者は、仮焼き温度、焼成前の粉末の粒度分布、粉体比表面積、主組成に対する添加物について検討を行い、前記課題を解決した。

したがって本発明は、X線回折において六方晶系フェライトのZ相( $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ : M=アルカリ土類金属の1種または2種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上)のピーク強度比が30%以上であり、粒度分布のピーク値が0.1～3μmの範囲にあることを特徴とする磁性フェライト粉末である。



本発明の磁性フェライト粉末は、硼珪酸ガラス、硼珪酸亜鉛ガラス、CuOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のうち1種または2種以上を0.5～20wt%添加することができる。特に、CuOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を合計で0.5～20wt%添加した場合に、同時焼成に有効である。

また本発明では、 $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相（ただし、M=Ba、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上）が主相をなし、粉体比表面積が5～30m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする磁性フェライト粉末が提供される。本発明の磁性フェライト粉末においてBaの一部をSrで置換することにより、高周波特性に優れた磁性フェライト粉末を得ることができ、しかも従来の仮焼き温度よりも低い温度で仮焼きを行うことが可能となる。

#### 【0006】

また、本発明では、 $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相（ただし、M=Ba、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上）が主相をなし、CuOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を合計で0.5～20wt%含み、CuOは主に結晶粒内に存在し、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は主に結晶粒界に存在することを特徴とする磁性フェライト焼結体が提供される。この焼結体では、CuOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が960℃以下の焼成に対して有効に機能する。また、本発明の磁性フェライト焼結体において、Baの一部をSrで置換することができる。

#### 【0007】

さらに本発明は、磁性フェライト層と内部電極とが交互に積層されるとともに、前記内部電極と電氣的に接続された外部電極とを有する積層型フェライト部品であって、前記磁性フェライト層はX線回折において六方晶系フェライトのZ相（ $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ ：M=アルカリ土類金属の1種または2種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上）が主相をなし、その平均結晶粒径が1～5μmである磁性フェライト焼結体から構成され、前記内部電極はAgまたはAg合金から構成されることを特徴とする積層型フェライト部品を提供する。

本発明の積層型フェライト部品は、前記磁性フェライト層と前記内部電極層が同時に焼成されたものであり、かつ前記磁性フェライト層の密度が5g/cm<sup>3</sup>

以上とすることができる。さらに本発明の積層型フェライト部品は、前記磁性フェライト層がCuOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を合計で0.5～20wt%を含み、CuOは主に結晶粒内に存在し、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は主に結晶粒界に存在するのが望ましい。

#### 【0008】

以上の本発明積層型フェライト部品は、以下の本発明積層型フェライト部品の製造方法により得ることができる。すなわち、磁性フェライト層と内部電極とが積層された積層型フェライト部品の製造方法であって、磁性フェライトの原料粉末を混合する工程と、混合された原料粉末を1200℃以上の温度範囲で仮焼きする工程と、得られた仮焼き体を粒度分布のピーク値が0.1～3μmの範囲となるように粉砕する工程と、得られた粉砕粉末とを用いて磁性層形成用のシートまたはペーストを得る工程と、前記シートまたはペーストと内部電極用材料を交互に積層して積層成形体を得る工程と、前記積層成形体を960℃以下の温度で焼成する工程と、を有し、前記磁性フェライト相が、X線回折において六方晶系フェライトのZ相(M<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>:M=アルカリ土類金属の1種または2種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上)が主相をなす磁性フェライト焼結体からなることを特徴とする積層型フェライト部品の製造方法である。本発明方法において、前記各原料粉末の粉体比表面積が4.5m<sup>2</sup>/g以上であり、また、前記粉砕粉末の粉体比表面積が8～20m<sup>2</sup>/gの範囲であることが望ましい。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について説明する。

本発明において、M<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>で示されるZ相のピーク強度比が30%以上であり、主相を構成する。Z相のピーク強度比は高いほど望ましいが、現在の製造技術では80%程度が限界である。

本発明の磁性フェライト粉末および焼結体を得るための原料粉末として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、ならびにMおよびMeについては酸化物または炭酸塩粉末を用意する。MはBa, Sr等のアルカリ土類金属であり、特にBaが望ましい。MとしてBaを選択する場合には、BaCO<sub>3</sub>粉末として添加することが望ましい。ただ

し、後述の実施例に示す通り、Baの一部をSrで置換することができる。ここで、 $Ba^{2+}$ のイオン半径は0.136nm、一方 $Sr^{2+}$ のイオン半径は0.116nmと、両者のイオン半径は大きく相違している。よって、Baの一部をSrで置換することにより、異方性が増大し、周波数帯域を拡大することができる。Baの一部をSrで置換する際には、置換量を5～80%とすることができ、望ましい置換量は20～35%である。この範囲で置換を行うことによって、より高い透磁率を得ることができるとともに、周波数帯域が高周波側にシフトするという効果を奏する。また、本発明者は、BaをSrで置換することにより、融点が低下することを知見した。BaをSrで20%以上置換すると、仮焼き温度をおよそ50℃低くすることが可能となる。これにより、仮焼き後の粉碎工程において、得られた仮焼き体を所望の粒度分布とすることが容易となり、量産化に寄与することとなる。

#### 【0010】

また、MeはCo, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上であり、特にCoが望ましい。ただし、後述の実施例に示す通り、Coの一部を、Ni, Mn, Zn, Mg, Cuの1種以上で置換すると $\mu''$ が高周波側にシフトするという効果を得ることができる。また、Coの一部を、Coとイオン半径が近いCuで置換した場合には、Cuの置換量の増加に伴って透磁率が高周波側にシフトするとともに、ギガ帯域でのノイズ吸収に優れた効果を奏する。Meは $Co_3O_4$ , NiO, MnO, ZnO, MgOおよびCuO粉末として添加することができる。ただし、これは例示であり、他の形態での添加を排除するものではない。

本発明において、組成は目的に応じ選択すればよいが、特に高周波数特性に優れた透磁率を得るためには、 $Fe_2O_3$ が65～75mol%、 $BaCO_3$ が17～27mol%（または $BaCO_3$ と $SrCO_3$ の合計が17～27mol%）、 $Co_3O_4$ , NiO, MnO, ZnO, MgOおよびCuOの1種または2種以上が5～15mol%の配合組成とすることが望ましい。より望ましくは、 $Fe_2O_3$ が67～70mol%、 $BaCO_3$ 等が18～20mol%、 $Co_3O_4$ 等が7～12mol%である。

磁性フェライトの磁気特性は組成依存性が非常に強く、上記の範囲を外れた領域では、透磁率や品質係数 $Q$ が低く不十分なものとなる。具体的には、例えば、上記に示す組成範囲からはずれると目標としている磁性フェライトを生成することができず、周波数特性の優れた高い透磁率を得ることができない。

## 【0011】

本発明の磁性フェライト粉末において、その平均粒度分布（本明細書中では、単に粒度分布という）のピーク値は $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲とする。粒度分布が $3 \mu\text{m}$ を超えると、同時焼成が困難となるからである。しかし、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満となると、本発明の積層型フェライト部品を得るために必要なペースト塗料やシート塗料化が困難になる。つまり、塗料がゲル化してしまうのである。望ましい粒度分布のピーク値は、 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、さらに望ましい粒度分布のピーク値は $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。

## 【0012】

本発明の磁性フェライトは仮焼き温度によって生成相が決定されることから、仮焼きの温度は特に重要となってくる。つまり、Z相のピーク強度比を30%以上、あるいはZ相を主相とするためには、仮焼きは $1200^\circ\text{C}$ 以上の高温で行う必要がある。しかしながら、高温での仮焼きを行うと粒子が固くなり後の粉碎工程が長時間かかり組成ずれ等がおこってくるため細心の注意が必要となる。また、 $1350^\circ\text{C}$ を超える温度範囲で仮焼きをしてもZ相が生成しなくなり優れた透磁率の周波数特性を得ることができない。したがって、望ましい仮焼き温度は $1250 \sim 1330^\circ\text{C}$ である。ただし、上述のとおりBaをSrで20%以上置換すると、融点が下がるため、この場合の望ましい仮焼き温度は $1230 \sim 1280^\circ\text{C}$ である。

また、MeとしてCoおよびCuを選択し、その合計量を $5 \sim 15 \text{mol}\%$ とした場合には、Cuの低温焼成効果により $1250^\circ\text{C}$ 近辺でZ相のピーク強度比が30%以上となる。よってこの場合にも、望ましい仮焼き温度は $1230 \sim 1280^\circ\text{C}$ であるといえる。

仮焼きの時間は特に限定されず、組成、仮焼き温度に応じて適宜定めればよいが、 $0.1 \sim 5$ 時間程度で十分である。

## 【0013】

同時焼成、つまり低温焼成化のために、添加物成分として硼珪酸ガラス、硼珪酸亜鉛ガラス、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のうち1種以上を0.5～20wt%添加することが重要である。このなかでも $\text{CuO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を複合添加することが有効であり、その際の添加量は、1～10wt%、さらには3～8wt%とすることが望ましい。 $\text{CuO}$ および $\text{Bi}_2\text{O}_3$ はともに低温焼成化に有効であるが、焼結体内において、前者は主に結晶粒内に存在し、後者は主に結晶粒界に存在する。

ところで、MeとしてCuを選択する際にも、 $\text{CuO}$ を用いることができる。ただし、Meとしての $\text{CuO}$ は仮焼き前に添加されるのに対し、低温焼成化のために添加物成分として添加される $\text{CuO}$ は仮焼き後に添加されるものである。

## 【0014】

図20は本発明の積層型チップフェライト部品の一実施形態である積層型チップビーズの一例を示す概略断面図であり、図21は平面部分断面図である。この積層型チップビーズは印刷積層工法を用いて製造されたものである。他の製造方法としてシート積層工法もある。図20および図21において、積層型チップビーズ1は、磁性フェライト層2と内部電極3とが交互に積層一体化された多層構造のチップ体4を有し、このチップ体4の端部には、内部電極3と電氣的に導通する外部電極5、5が設けられている。

積層型チップビーズ1を構成する磁性フェライト層2は、本発明の六方晶フェライト焼結体で構成される。すなわち、本発明の磁性フェライト粉末をエチルセルロース等のバインダとテルピネオール、ブチルカルビトール等の溶剤とともに混練して得た磁性フェライト層2用ペーストと内部電極3用ペーストと交互に印刷積層した後、焼成して形成することができる。

## 【0015】

この磁性フェライト層用ペースト中のバインダおよび溶剤の含有量には制限はなく、例えば、バインダの含有量は1～10重量%、溶剤の含有量は10～50重量%程度の範囲で設定することができる。また、ペースト中には、必要に応じて分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等を10重量%以下の範囲で含有させることができる。

また、磁性フェライト層2は、磁性フェライト層用シートを用いて形成することもできる。すなわち、本発明の磁性フェライト粉末を、ポリビニルブチラールやアクリルを主成分としたバインダとトルエン、キシレン、エチルアルコール等の溶媒とともにボールミル中で混練して得たスラリーを、ポリエステルフィルム等の上にドクターブレード法等で塗布、乾燥して磁性フェライト層用シートを得る。この磁性フェライト層用シートを、内部電極用ペーストと交互に積層した後、焼成する。なお、磁性フェライト層用シート中のバインダの含有量には制限はなく、例えば、1～20重量%程度の範囲で設定することができる。また、磁性フェライト層用シート中には、必要に応じて分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等を10重量%以下の範囲で含有させることができる。

## 【0016】

積層型チップビーズ1を構成する内部電極3は、インダクタとして実用的な品質係数Qを得るために抵抗率の小さいAgを主体とした導電材を用いて形成する。内部電極3は、各層が長円形状であり、隣接する内部電極3の各層は、スパイラル状に導通が確保されているので、内部電極3は閉磁路コイル(巻線パターン)を構成し、その両端に外部電極5、5が接続されている。

積層型チップビーズ1のチップ体4の外形や寸法には特に制限はなく、用途に応じて適宜設定することができ、通常、外形をほぼ直方体形状とし、寸法は1.0～4.5mm×0.5～3.2mm×0.6～1.9mm程度とすることができる。また、磁性フェライト層2の電極間厚みおよびベース厚みには特に制限はなく、電極間厚み(内部電極3、3の間隔)は10～100 $\mu$ m、ベース厚みは250～500 $\mu$ m程度で設定することができる。さらに、内部電極3の厚みは、通常、5～30 $\mu$ mの範囲で設定でき、巻線パターンのピッチは10～100 $\mu$ m程度、巻数は1.5～20.5ターン程度とすることができる。

磁性フェライト層用ペーストあるいはシートと内部電極用ペーストとを交互に印刷積層した後の焼成時の温度は、800～960℃、好ましくは850～930℃とする。焼成温度が800℃未満であると焼成不足となり、一方、960℃を超えると内部電極材料であるAgが磁性フェライト層2中に拡散して、電磁気特性を著しく低下させることがある。また、焼成時間は0.05～5時間、好ま

しくは0.1～3時間の範囲で設定することができる。本発明ではこのような低温で焼成されるため、磁性フェライト層2の結晶粒径は平均で1～5 $\mu$ mと微細である。

## 【0017】

図22は、本発明の積層型LC複合部品の一実施形態であるLC複合部品の一例を示す概略断面図である。図22において、LC複合部品11は、チップコンデンサ部12とチップフェライト部13とを一体化したものであり、この端部には外部電極15が設けられている。チップコンデンサ部12は、セラミック誘電体層21と内部電極22とが交互に積層一体化された多層構造を有する。

セラミック誘電体層21としては特に制限はなく、種々の誘電体材料を用いることができ、焼成温度が低い酸化チタン系誘電体が好ましい。また、チタン酸系複合酸化物、ジルコン酸系複合酸化物、あるいは、これらの混合物を使用することもできる。さらに、焼成温度を下げるために、硼珪酸ガラス等の各種ガラスが含有されてもよい。

また内部電極22は、抵抗率の小さいAgを主体とした導電材を用いて形成されており、内部電極22の各層は、交互に別の外部電極に接続されている。

## 【0018】

チップフェライト部13は、積層型チップインダクタであり、フェライト磁性層32と内部電極33とが交互に積層一体化された多層構造のチップ体である。フェライト磁性層32は、本発明の磁性フェライトで構成されたものである。すなわち、本発明の磁性フェライト粉末を、エチルセルロース等のバインダとテルピネオール、ブチルカルビトール等の溶剤とともに混練して得たフェライト磁性層用ペーストを、内部電極用ペーストと交互に印刷積層した後、焼成して形成することができる。あるいは、本発明の磁性フェライト粉末を、ポリビニルブチラールやアクリルを主成分としたバインダ中とトルエン、キシレン等の溶媒とともにボールミル中で混練してスラリーを作成し、このスラリーをポリエステルフィルム等の上にドクターブレード法等で塗布し乾燥して得たフェライト磁性層用シートを、内部電極用ペーストと交互に積層した後、焼成して形成することができる。

また、内部電極33はスパイラル状に導通が確保されて閉磁路コイル(巻線パターン)を構成し、その両端は外部電極15に接続されている。この内部電極33は、抵抗率の小さいAgを主体とした導電材を用いて形成される。

チップフェライト部13のフェライト磁性層32の電極間厚みおよびベース厚みには特に制限はなく、電極間厚み(内部電極33, 33の間隔)は10~100 $\mu$ m、ベース厚みは10~500 $\mu$ m程度で設定することができる。さらに、内部電極33の厚みは、通常、5~30 $\mu$ mの範囲で設定でき、巻線パターンのピッチは10~400 $\mu$ m程度、巻数は1.5~50.5ターン程度とすることができる。

本発明のLC複合部品11の外形や寸法には特に制限はなく、用途に応じて適宜設定することができ、通常、外形はほぼ直方体形状とし、寸法は1.6~10.0mm $\times$ 0.8~15.0mm $\times$ 1.0~5.0mm程度とすることができる。

#### 【0019】

##### 【実施例】

次に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

##### (実施例1)

表1および表2に示す組成になるように原料粉末を配合した後に、仮焼きおよび粉砕を行った。なお、表1は六方晶系フェライト、表2はNiCuZnフェライトである。配合、仮焼きおよび粉砕の条件は以下の通りである。また、各原料粉末の比表面積を表3に示すが、各原料粉末の比表面積は4.5m<sup>2</sup>/g以上である。

配合及び粉砕用ボット:ステンレスボールミルボット使用(試料No.2~4は粉砕時ポリボット)

配合及び粉砕用メディア:スチールボール使用(試料No.2は粉砕時ZrO<sub>2</sub>ボール)

配合時間:16時間

仮焼成条件:試料No.1, 3, 4=1300℃ $\times$ 2時間

試料No.2=1200℃、1250℃、1300℃、1350



℃×2時間

試料No.5 = 750℃×10時間

粉碎時間:90時間

【0020】

【表1】

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	CuO (wt%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	粒度分布 ピーク値	備考
1	68.7	21.035	10.265	—	—	—	六方晶フェライト
2	68.7	21.035	10.265	5.00	5.00	1.0 μm	六方晶フェライト
3	68.7	21.035	10.265	5.00	5.00	1.65 μm	六方晶フェライト
4	68.7	21.035	10.265	5.00	5.00	3.3 μm	六方晶フェライト

【0021】

【表2】

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	NiO (mol%)	CuO (mol%)	ZnO (mol%)	CoO (wt%)	備考
5	48.6	44.9	5.10	1.4	0.2	Ni CuZnフェライト

【0022】

【表3】

原料	(m <sup>2</sup> /g) 比表面積
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5
BaCO <sub>3</sub>	10.6
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12
CuO	6.7
NiO	5
MnO	19
ZnO	5.2
MgO	9.8
SrCO <sub>3</sub>	4.5

【0023】

試料No.2の粉碎粉末について、X線回折法により相の同定を行い、同定さ

れた相のX線ピーク強度比を求めた。その結果を図1に示す。なお、X線ピーク強度比は、同定された相についての回折線の最高ピーク強度の和に対する各相の最高ピーク強度の比として定義される。また、X線回折の条件は以下の通りである。

X線発生装置：3 kW、管電圧：45 kV、管電流：40 mA

サンプリング幅：0.02 deg、走査速度：4.00 deg/min

発散スリット：1.00 deg、散乱スリット：1.00 deg

受光スリット：0.30 mm

図1に示すように、仮焼き温度が1200℃では、M相、Y相、Z相、 $Ba_2Fe_2O_5$ 相（Baフェライト相）及び $BaCO_3$ 相が同定された。この仮焼き温度において、最もピーク強度比が高いのはM相である。仮焼き温度が1250℃では、やはり、M相、Y相、Z相、Baフェライト相及び $BaCO_3$ 相の5つの相が同定されたが、Z相のピーク強度比が35%と最も高く、Z相が主相をなしていることがわかる。仮焼き温度1200～1250℃の間の各相の挙動を見ると、Z相が主相、つまりZ相のピーク強度比が他の相のピーク強度比よりも大きくなるためには1220℃以上の温度で仮焼きする必要がある。また、Z相のピーク強度比を30%以上とするためには、1240℃以上の温度で仮焼きする必要がある。仮焼き温度が1300℃になると、同定された相はZ相、Baフェライト相及び $BaCO_3$ 相の3相となり、Z相のピーク強度比は60%に達している。仮焼き温度が1330℃を超えるとZ相のピーク強度比が低下し、Baフェライト相のピーク強度比が最も高くなる。以上より、Z相を主相とするためには、仮焼き温度は望ましくは1220℃以上、さらに望ましくは1250℃以上であり、かつ1330℃以下、望ましくは1320℃以下とすべきである。

#### 【0024】

仮焼き後の試料No.1、2および5の粉碎粉末を用いて所定温度まで加熱した際の収縮率( $\Delta L/L$ )を測定した。この収縮率は、焼成のしやすさの目安となるもので、同一の温度において収縮率が大きいほど焼成しやすいとみなすことができる。結果を図2に示す。なお、図2中の線図を加熱収縮曲線と呼ぶ。図2に示すように、試料No.2は、試料No.5、つまり従来から低温焼成が可能と

されていたNiCuZnフェライトよりも同一温度での収縮率が高い。したがって、試料No.2の粉末であれば、Agとの同時焼成が十分可能であることがわかる。試料No.2と試料No.1の相違は、前者がCuOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加している点である。したがって、このCuOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が収縮率の向上、つまり低温焼結を可能にするために有効であることがわかる。

## 【0025】

図4に試料No.2～4の粉碎粉末の粒度分布を示す。なお、試料No.2、3、4は表1に示すように組成は同一である。粒度分布のピーク値は、試料No.2が1.0 μm、試料No.3が1.65 μm、試料No.4が3.3 μmである。試料No.3および4についても上記と同様に所定温度まで加熱した際の収縮率(ΔL/L)を測定した。その結果を、試料No.2の結果とともに図5に示すが、試料No.2、3、4の順で同一温度での収縮率が高いことがわかる。つまり、図4および図5より、粉碎粉末の粒度分布のピーク値が小さいほど低温焼結にとって望ましいことがわかる。もっとも、粒度分布のピーク値が小さすぎると、粉末の比表面積が大きくなり、積層型フェライト部品を得るためのペーストやシートを得ることが困難となる。したがって、本発明では粒度分布のピーク値を0.1～3 μmの範囲とすることを提案する。

## 【0026】

試料No.2の粉末について、910℃で2時間焼成した後にX線回折パターンを測定した。その結果を図6に示す。図6において、Z相、Y相およびBaフェライト相が同定された。各相の最高の強度を示すピークは図6に示す通りであり、Z相の最高ピーク強度が最も大きく、Z相が主相をなしていることがわかる。また、各相の最高ピーク強度からZ相のピーク強度比を算出したところ41.93%であった。

CuOおよびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体内における存在位置を確認するため、粒界近傍部をTEM-EDXにより解析した。その結果を図3に示すが、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は粒界に存在し、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加により液相焼結がなされている。一方、CuOの濃度は粒界よりも粒内のほうが高く、CuOはCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>サイトに取込まれていると推測される。CuOは低融点酸化物であり、低温焼成に寄与している。つまり、Cu

Oおよび $\text{Bi}_2\text{O}_3$ はいずれも低温焼成に寄与するが、それぞれ低温焼成に寄与する機構が異なることから、両者を複合して添加することが望ましい。

また、焼結体の平均結晶粒径を測定したところ、 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲であった。本発明による焼結体は、 $910^\circ\text{C}$ という低温で焼結されているため、結晶粒径が微細である。

## 【0027】

試料No.1、2および5の粉碎粉末を用いて作成したトロイダルコアを同軸管サンプルホルダーに挿入し高周波数帯域( $1\text{MHz}\sim 1.8\text{GHz}$ )における複素透磁率( $\mu'$ 、 $\mu''$ )をインピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード(株)製)を用いて測定した。なお、トロイダルコアは、 $930^\circ\text{C}$ 、2時間の焼成により作成した。結果を図7に示す。なお、図7中、 $1-\mu'$ との表示は試料No.1の複素透磁率の実数部分、 $1-\mu''$ との表示は試料No.1の複素透磁率の虚数部分を意味し、他も同様である。試料No.2によるトロイダルコアは $\mu'$ の平坦部が試料No.1および5よりも高周波帯域まで伸びており、より高周波帯域での使用が可能であることを示唆している。

## 【0028】

試料No.2および5の粉末100重量部に対して、エチルセルロース2.5重量部、テルピネオール40重量部を加え、3本ロールにて混練して磁性フェライト層用ペーストを調製した。一方、平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ のAg100重量部に対して、エチルセルロース25重量部、テルピネオール40重量部を加え、3本ロールにて混練して、内部電極用ペーストを調製した。このような磁性フェライト層用ペーストと内部電極用ペーストを交互に印刷積層した後、 $910^\circ\text{C}$ で2時間の焼成を行って図20および図21に示されるような1608タイプの積層型チップビーズ1を得た。この積層型チップビーズ1の寸法は $1.6\text{mm}\times 0.8\text{mm}\times 0.8\text{mm}$ であり、巻数は2.5ターンとした。次いで、この積層型チップビーズ1の端部に外部電極5を約 $600^\circ\text{C}$ で焼き付けて形成した。

この2つの積層型チップビーズ1について、測定周波数 $100\text{kHz}\sim 1.8\text{GHz}$ でネットワークインピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード(株)製)を用いてインピーダンスZを測定した。結果を図8に示す。図8より、本発

明の試料No.2は比較例の試料No.5と比較するとインピーダンスZの値が高周波側にシフトしており、より高周波のノイズ吸収が可能となることがわかる。

【0029】

(実施例2)

実施例1で用いた試料No.2の仮焼き後の粉碎時間を変更することにより、表4に示す種々の比表面積の粉碎粉末を得た。この粉碎粉末を用いて実施例1と同様にトロイダルコアを作成した。そのコアの透磁率 $\mu$  (100MHz)、密度および焼結時の収縮率を測定した。その結果を表4に併せて示す。比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ では焼結密度が $4.5\text{ g/cm}^3$ と低い。これに対応して、透磁率 $\mu$ も2.5と不十分である。比表面積が大きくなるにつれて焼結体密度も高くなり、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば $5\text{ g/cm}^3$ 以上の焼結密度が得られ、透磁率 $\mu$ も高い値を得ることができる。

表4に示す各粉碎粉末の塗料化について評価を行った。これは、積層部品を製造する過程でペースト塗料、シート塗料に粉碎粉末が供されるからである。その結果、比表面積が $35\text{ m}^2/\text{g}$ となると、塗料がゲル化してしまい、塗布が困難となることが確認された。

以上の結果より、積層型フェライト部品を製造するためには、粉末の比表面積を $5\sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ とすることが望ましく、さらに $10\sim 25\text{ m}^2/\text{g}$ とすることが望ましい。

【0030】

【表4】

比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\mu$ (100MHz)	焼結密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	収縮率 (%)	平滑性	塗料化	備考
1	2.5	4.5	14	×	○	粗大粒子多く、シート性状悪
5	3.8	4.9	17.3	○	○	
10	3.7	5.18	18.46	○	○	
15	3.7	5.22	18.5	○	○	
20	3.7	5.24	18.6	○	○	
25	3.7	5.25	18.58	○	○	
35	3.7	5.23	18.8	○	×	塗料ゲル化

## 【0031】

## (実施例3)

表5に示す組成の原料粉末を用いて、実施例1の試料No.2と同様の工程によりトロイダル形状のコアを作成した。表5において、試料No.6~9は $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{NiO}$ で置換した例、試料No.10~13は $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{MnO}$ で置換した例、試料No.14~17は $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{ZnO}$ で置換した例、試料No.18~21は $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{MgO}$ で置換した例である。また、各試料の平均粒度分布のピーク値は $1.0\mu\text{m}$ 、比表面積は $11\text{m}^2/\text{g}$ である。得られたコアについて実施例1と同様に透磁率を測定した。なお、この実施例3では、6GHzまでの周波数帯域まで測定を行った。その結果を試料No.2の測定結果と合わせて図9~12に示す。

## 【0032】

【表5】

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	NiO (mol%)	MnO (mol%)	ZnO (mol%)	MgO (mol%)	CuO (wt%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	備考
6	68.7	21.035	10.162	0.103	—	—	—	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を NiOで置換
7	68.7	21.035	9.752	0.513	—	—	—	5.00	5.00	
8	68.7	21.035	7.699	2.566	—	—	—	5.00	5.00	
9	68.7	21.035	5.133	5.133	—	—	—	5.00	5.00	
10	68.7	21.035	10.162	—	0.103	—	—	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を MnOで置換
11	68.7	21.035	9.752	—	0.513	—	—	5.00	5.00	
12	68.7	21.035	7.699	—	2.566	—	—	5.00	5.00	
13	68.7	21.035	5.133	—	5.133	—	—	5.00	5.00	
14	68.7	21.035	10.162	—	—	0.103	—	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を ZnOで置換
15	68.7	21.035	9.752	—	—	0.513	—	5.00	5.00	
16	68.7	21.035	7.699	—	—	2.566	—	5.00	5.00	
17	68.7	21.035	5.133	—	—	5.133	—	5.00	5.00	
18	68.7	21.035	10.162	—	—	—	0.103	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を MgOで置換
19	68.7	21.035	9.752	—	—	—	0.513	5.00	5.00	
20	68.7	21.035	7.699	—	—	—	2.566	5.00	5.00	
21	68.7	21.035	5.133	—	—	—	5.133	5.00	5.00	

【0033】

図9において、NiOを含まない試料No.2については周波数約1.5GH

zで $\mu''$ のピーク値が得られた。これに対して、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部をNiOで置換した試料No.6の $\mu''$ のピーク値は周波数約2.5GHzで得られたことから、 $\mu''$ のピーク値が高周波側にシフトしていることがわかる。試料No.7の $\mu''$ のピーク値は周波数約3GHzで得られており、また試料No.8および9の $\mu''$ のピーク値は周波数6GHz以上で得られるであろうことが推測できる。以上の結果より、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部をNiOで置換し、かつその置換量が増加すると $\mu''$ のピーク値は高周波側にシフトすることがわかる。このことは、ノイズを吸収したい周波数帯域に応じた $\mu''$ のピーク値を有する材料を、NiOの置換量を設定するという簡易な手法で得ることができることを示唆している。

図10～12においても以上と同様な傾向がある。したがって、NiOのみならず、MnO、ZnOおよびMgOの置換量を適宜設定することにより、 $\mu''$ のピークを所望する周波数帯域に位置するようにできる。

試料No.9 (NiO置換)、13 (MnO置換)、17 (ZnO置換) および21 (MgO置換) の焼結体についてX線回折を行った。その結果を図13に示す。図13には試料No.2のX線回折データを合わせて示すが、NiO等で置換しても試料No.2と同様な相構成となることが確認できた。

#### 【0034】

##### (実施例4)

表6に示す組成になるように原料粉末を配合した後に、仮焼きおよび粉碎を行った。表6において、試料No.22～25は試料No.2の $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部をCuOで置換した例である。配合、仮焼きおよび粉碎の条件は以下の通りである。また、各原料粉末の比表面積を表3に示すが、各原料粉末の比表面積は4.5  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

配合及び粉碎用ポット：ステンレスボールミルポット使用

配合及び粉碎用メディア：スチールボール使用

配合時間：16時間

仮焼成条件：試料No.23 = 900℃、1000℃、1100℃、1200℃、1250℃×2時間

試料No.22、24～25 = 1200℃、1250℃×2時間



粉砕時間: 90時間

【0035】

【表6】

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	CuO (mol%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	CuO (wt%)	備考
22	68.7	21.035	9.752	0.513	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を CuOで5%置換
23	68.7	21.035	7.699	2.566	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を CuOで25%置換
24	68.7	21.035	5.133	5.133	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を CuOで50%置換
25	68.7	21.035	2.566	7.699	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を CuOで75%置換

【0036】

試料No. 23の粉末について、900℃、1000℃、1100℃、1200℃、1250℃でそれぞれ2時間焼成した後にX線回折パターンを測定した。その結果を図14に示す。なお、図14中、(a)は仮焼き温度900℃、(b)は仮焼き温度1000℃、(c)は仮焼き温度1100℃、(d)は仮焼き温度1200℃、(e)は仮焼き温度1250℃の場合のX線回折パターンの測定結果を示している。なお、X線回折の条件は実施例1と同様である。

【0037】

仮焼き温度900℃の場合(図14(a)参照)には、M相、Baフェライト相、Y相及びZ相の4つの相が同定された。この仮焼き温度において、最もピーク強度比が高いのはM相である。仮焼き温度1000℃の場合(図14(b)参照)および仮焼き温度1100℃の場合(図14(c)参照)においても最もピーク強度比が高いのはM相であるが、仮焼き温度1200℃の場合(図14(d)参照)にはZ相のピーク強度比が22.4%と最も高く、Z相が主相をなしていることがわかる。また、仮焼き温度1250℃の場合(図14(e)参照)には、同定された相はY相及びZ相の2相となり、Z相のピーク強度比を算出したところ49.5%であった。以上より、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の一部をCuOで置換した場合にZ相を主相とするためには、仮焼き温度は1220℃~1280℃とすることが望ましい。

## 【0038】

次に、仮焼き後の試料No.22～25の粉碎粉末を用いて実施例1と同様にトロイダルコアを作成した。そのコアの透磁率（500MHz）、焼結密度、焼結時の収縮率および誘電率（1MHz）を測定した。1200℃で仮焼きした場合の結果および1250℃で仮焼きした場合の結果を表7に併記する。なお、いずれの場合も焼成温度は930℃とし、焼成時間は2時間とした。

## 【0039】

【表7】

試料 No.	仮焼き温度 (℃)	焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> )	収縮率 (%)	$\mu$ (500MHz)	$\epsilon$ (1MHz)
22	1200	5.06	15.46	1.77	40
	1250	5.24	17.96	3.61	38
23	1200	5.01	16.00	1.70	43
	1250	5.24	17.62	2.66	42
24	1200	5.10	16.35	1.80	43
	1250	5.23	17.73	2.03	43
25	1200	5.12	16.46	1.84	45
	1250	—	—	—	—

## 【0040】

表7に示すように、仮焼き温度が1200℃の場合には、試料No.22～25の透磁率（ $\mu$ ）は2以下と低い値となっている。真空の透磁率（ $\mu$ ）が1であることを考慮すると、透磁率（ $\mu$ ）が2以下の材料は磁性材料としては適さない。一方、仮焼き温度が1250℃の場合には、試料No.22～24の透磁率（ $\mu$ ）はいずれも2以上と、良好な値を示している。焼結密度、収縮率についても、仮焼き温度が1200℃の場合の値をすべて上回っている。なお、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ をCuOで75%置換した試料No.25については、1250℃で仮焼きした場合には溶融してしまった。

以上より、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{CuO}$ で置換すると、 $1250^\circ\text{C}$ の仮焼きにおいても良好な焼結密度、収縮率および透磁率( $\mu$ )を得ることができることがわかった。

## 【0041】

$1250^\circ\text{C}$ で仮焼きした試料No.22~24の粉碎粉末を用いて作成したトロイダルコアを同軸管サンプルホルダーに挿入し高周波数帯域( $1\text{MHz}\sim 1.8\text{GHz}$ )における複素透磁率( $\mu'$ 、 $\mu''$ )をインピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード(株)製)を用いて測定した。その結果を試料No.2の測定結果と合わせて図15に示す。試料No.22~24によるトロイダルコアは $\mu'$ の平坦部が試料No.2よりも高周波帯域まで伸びており、より高周波帯域での使用が可能であることを示唆している。特に、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を $\text{CuO}$ で5%置換した試料No.22は、 $\mu'$ が3以上でありかつその平坦部が高周波帯域まで伸びていることが注目される。

## 【0042】

図15において、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{CuO}$ で置換していない試料No.2については周波数約 $1.5\text{GHz}$ で $\mu''$ のピーク値が得られた。これに対して、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{CuO}$ で置換した試料No.22(5%置換)については周波数約 $2.5\text{GHz}$ 、試料No.23(25%置換)については周波数約 $4.5\text{GHz}$ 、試料No.24(50%置換)については周波数約 $5.0\text{GHz}$ で $\mu''$ のピーク値が得られた。以上の結果より、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{CuO}$ で置換した場合においても、その置換量が増加すると $\mu''$ のピーク値は高周波側にシフトすることがわかった。したがって、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{NiO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{ZnO}$ および $\text{MgO}$ で置換した場合と同様、 $\text{CuO}$ の置換量を適宜設定することにより、 $\mu''$ のピークを所望する周波数帯域に位置するようにできる。 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{CuO}$ で置換する場合の望ましい置換量としては、置換量が70%を超えない範囲であればよいと推測されるが、より望ましい置換量は1~60%、さらには2~30%である。

## 【0043】

(実施例5)

表8に示す組成になるように原料粉末を配合した後に、仮焼きおよび粉碎を行った。表8において、試料No.26~34は試料No.2の $\text{BaCO}_3$ の一部を $\text{SrCO}_3$ で置換した例、試料No.35は試料No.2の $\text{BaCO}_3$ のすべてを $\text{SrCO}_3$ で置換した例である。配合、仮焼きおよび粉碎の条件は以下の通りである。また、各原料粉末の比表面積を表3に示すが、各原料粉末の比表面積は $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

配合及び粉碎用ポット:ステンレスボールミルポット使用

配合及び粉碎用メディア:スチールボール使用

配合時間:16時間

仮焼成条件:試料No.26~29= $1300^\circ\text{C} \times 2$ 時間

試料No.30、32~34= $1250^\circ\text{C} \times 2$ 時間

試料No.31= $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C} \times 2$ 時間

試料No.35= $1250^\circ\text{C} \times 2$ 時間

粉碎時間:90時間

【0044】

【表 8】

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	SrCO <sub>3</sub> (mol%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	CuO (wt%)	備考
26	68.7	20.614	10.162	0.421	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で2%置換
27	68.7	20.194	10.162	0.841	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で4%置換
28	68.7	19.352	10.162	1.683	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で8%置換
29	68.7	17.669	10.162	3.366	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で16%置換
30	68.7	16.828	10.162	4.207	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で20%置換
31	68.7	15.776	10.162	5.259	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で25%置換
32	68.7	13.673	10.162	7.362	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で35%置換
33	68.7	10.517	10.162	10.517	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で50%置換
34	68.7	5.259	10.162	15.776	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で75%置換
35	68.7	0	10.162	21.035	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> をSrCO <sub>3</sub> で 100%置換

## 【0045】

試料No.31の粉末について、1100℃、1200℃、1250℃でそれぞれ2時間焼成した後にX線回折パターンを測定した。その結果を図16に示す。なお、図16中、(a)は仮焼き温度1100℃、(b)は仮焼き温度1200℃、(c)は仮焼き温度1250℃の場合のX線回折パターンの測定結果を示している。なお、X線回折の条件は実施例1と同様である。

## 【0046】

仮焼き温度1100℃の場合(図16(a)参照)には、M相およびY相の2つの相が同定された。この仮焼き温度において、最もピーク強度比が高いのはM相である。仮焼き温度1200℃の場合(図16(b)参照)には、M相およびY相に加えて、Z相が同定されたが、この仮焼き温度におけるZ相のピーク強度比は24.5%である。仮焼き温度1250℃の場合(図16(c)参照)においてもM相、Y相およびZ相の3つの相が同定された。この仮焼き温度におけるZ相のピーク強度比は48.3%と最も高く、Z相が主相をなしていることがわ

かる。以上より、 $\text{BaCO}_3$ の一部を $\text{SrCO}_3$ で置換した場合にZ相を主相とするためには、仮焼き温度は $1220^\circ\text{C} \sim 1280^\circ\text{C}$ とすればよい。

## 【0047】

次に、仮焼き後の試料No.26～35の粉碎粉末を用いて実施例1と同様にトロイダルコアを作成し、そのコアの複素透磁率(500MHz)、焼結密度および焼結時の収縮率を測定した。その結果を表9に示す。いずれの場合も焼成温度は $930^\circ\text{C}$ とし、焼成時間は2時間とした。なお、試料No.35については $1250^\circ\text{C}$ で仮焼きした際に溶融してしまった。

## 【0048】

【表9】

試料 No.	仮焼き温度 ( $^\circ\text{C}$ )	焼結密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	収縮率 (%)	$\mu'$ (500MHz)	$\mu''$ (500MHz)
26	1300	5.23	17.04	2.00	0.034
27	1300	5.21	17.00	2.03	0.042
28	1300	5.17	17.00	2.05	0.051
29	1300	4.92	15.85	2.44	0.073
30	1250	4.83	15.38	3.80	0.137
31	1250	4.69	15.01	4.01	0.260
32	1250	3.76	9.74	3.70	0.190
33	1250	2.97	2.62	2.54	0.010
34	1250	2.99	0.85	2.12	0.010
35	1250	—	—	—	—

## 【0049】

表9に示すように、 $\text{BaCO}_3$ の一部を $\text{SrCO}_3$ で置換する量(以下、適宜「Sr置換量」という。)が増加するにつれて焼結密度および収縮率が低下する傾向があるものの、試料No.26～31は焼結密度 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上および収縮率1.5%以上という良好な値を示している。ここで、試料No.30および3

1については、仮焼き温度が1250℃と、試料No.26~29よりも50℃低温で仮焼きをしているにもかかわらず、良好な焼結密度および収縮率を示していることが注目される。この結果から、Sr置換量が20%以上となると、1250℃の仮焼きで十分な焼結密度および収縮率を得ることができることがわかった。

次に、表9および図17を用いてSr置換量と $\mu'$ の関係を示す。図17において、Sr置換量が少ない場合には、Sr置換を行ってない試料No.2よりも $\mu'$ が低くなる。ところが、Sr置換量が20~35%になると、Sr置換を行ってない試料No.2よりも $\mu'$ が高くなり、3.5以上という非常に良好な値を示すことがわかる。表9において、 $\mu''$ は $\mu'$ とほぼ同様の傾向を示しており、BaCO<sub>3</sub>をSrCO<sub>3</sub>で20~35%置換した試料No.30~32が特に高い $\mu''$ を示している。以上の結果から、高い $\mu'$ および $\mu''$ を得るためには、最適なSr置換量があることが明らかとなった。

#### 【0050】

1300℃で仮焼きした試料No.28~29、1250℃で仮焼きした試料No.30~34の粉碎粉末を用いて作成したトロイダルコアを同軸管サンプルホルダーに挿入し高周波数帯域(1MHz~1.8GHz)における複素透磁率( $\mu'$ 、 $\mu''$ )をインピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード(株)製)を用いて測定した。また同様に、その結果を試料No.2の測定結果と合わせて図18に示す。試料No.30~32によるトロイダルコアの $\mu'$ は、SrCO<sub>3</sub>を含まない試料No.2を上回っており、しかも $\mu'$ の平坦部が試料No.2よりも高周波帯域まで伸びている。よって、BaCO<sub>3</sub>をSrCO<sub>3</sub>で20~35%置換することにより、高い透磁率を有しかつ高周波特性に優れた材料が得られることがわかった。また、試料No.28, 29, 33, 34についても、 $\mu'$ の平坦部が高周波帯域まで伸びていることから、より高周波帯域での使用が可能であることを示唆している。

#### 【0051】

図18において、SrCO<sub>3</sub>を含まない試料No.2の $\mu''$ のピーク値は周波数約1.5GHzで得られた。これに対して、BaCO<sub>3</sub>の一部をSrCO<sub>3</sub>で置換

した試料No.28(8%置換)の $\mu''$ のピーク値は周波数約5.5GHzで得られており、 $\mu''$ のピーク値が高周波側にシフトしていることがわかる。同様に試料No.29~34の $\mu''$ を測定したところ、試料No.29(16%置換)については周波数4.0GHz、試料No.30(20%置換)については周波数2.6GHz、試料No.31(25%置換)については周波数2.0GHz、試料No.32(35%置換)については周波数2.8GHz、試料No.33(50%置換)については周波数3.8GHz、試料No.34(75%置換)については周波数4.0GHzで $\mu''$ のピーク値が得られた。つまり、 $\text{BaCO}_3$ の一部を $\text{SrCO}_3$ で置換した試料No.28~34はいずれも周波数約2.0GHz以上で $\mu''$ のピーク値が得られており、 $\text{SrCO}_3$ を含まない試料No.2の $\mu''$ のピーク値よりも高周波側にシフトしていた。以上の結果より、 $\text{BaCO}_3$ の一部を $\text{SrCO}_3$ で置換することにより高周波特性に優れた材料が得られることがわかった。望ましい置換量は5~80%、さらには10~60%、より望ましくは20~35%である。 $\text{BaCO}_3$ を $\text{SrCO}_3$ で20~35%置換した場合には、周波数特性に優れた高い透磁率を得ることができる。

【0052】

(実施例6)

表10に示す試料No.36および37の組成の原料粉末を用いて、実施例1と同様に熱収縮曲線を求めた。なお、各試料の平均粒度分布のピーク値は1.0 $\mu\text{m}$ 、比表面積は11 $\text{m}^2/\text{g}$ である。また、表10中のガラスAおよびBは硼珪酸亜鉛ガラスであり、その組成は表11に示す通りである。得られた熱収縮曲線を実施例1の試料No.1の熱収縮曲線とともに図19に示す。試料No.36および37は、試料No.1に比べて同一温度における収縮率が大きいことがわかる。したがって、本発明において硼珪酸ガラス、硼珪酸亜鉛ガラスを添加することにより低温焼成に寄与することができる。

【0053】



【表10】

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	ガラスA (wt%)	ガラスB (wt%)	備考
36	68.7	21.035	10.265	—	5.00	ガラスA: 硼珪酸亜鉛ガラス
37	68.7	21.035	10.265	5.00	—	ガラスB: 硼珪酸亜鉛ガラス

【0054】

【表11】

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CoO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O
ガラスA	10.38	44.55	35.65	2.13	—	—	—	7.07	0.19	0.04
ガラスB	17.4	10.4	51.5	—	3.50	4.2	13	—	—	—

【0055】

## 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、Z相が主相をなした磁性フェライト層を備えた積層型フェライト部品を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 相変化に及ぼす仮焼き温度の影響を示すグラフである。

【図2】 試料No.1、2および5の熱収縮曲線を示すグラフである。

【図3】 試料No.2による焼結体の粒界近傍のTEM-EDX解析結果を示すグラフである。

【図4】 試料No.2、3および4の粒度分布を示すグラフである。

【図5】 試料No.2、3および4の熱収縮曲線を示すグラフである。

【図6】 試料No.2のX線回折パターンである。

【図7】 試料No.1、2および5の $\mu'$ および $\mu''$ の周波数特性を示すグラフである。

【図8】 試料No.2および5によるチップのインピーダンスの周波数特性を示すグラフである。

【図9】 NiO置換材料の $\mu'$ および $\mu''$ の周波数特性を示すグラフである

【図10】 MnO置換材料の $\mu'$ および $\mu''$ の周波数特性を示すグラフである。

【図11】 ZnO置換材料の $\mu'$ および $\mu''$ の周波数特性を示すグラフである。

【図12】 MgO置換材料の $\mu'$ および $\mu''$ の周波数特性を示すグラフである。

【図13】 実施例3におけるX線回折パターンである。

【図14】 試料No.23のX線回折パターンである。

【図15】 CuO置換材料の $\mu'$ および $\mu''$ の周波数特性を示すグラフである。

【図16】 試料No.31のX線回折パターンである。

【図17】  $\text{SrCO}_3$ 置換量と $\mu'$ の関係を示すグラフである。

【図18】  $\text{SrCO}_3$ 置換材料の $\mu'$ および $\mu''$ の周波数特性を示すグラフである。

【図19】 実施例6で測定した熱収縮曲線を示すグラフである。

【図20】 本発明の積層型チップフェライト部品の一実施形態である積層型チップピースの一例を示す概略断面図である。

【図21】 図20に示される積層型チップピースの平面部分断面図である。

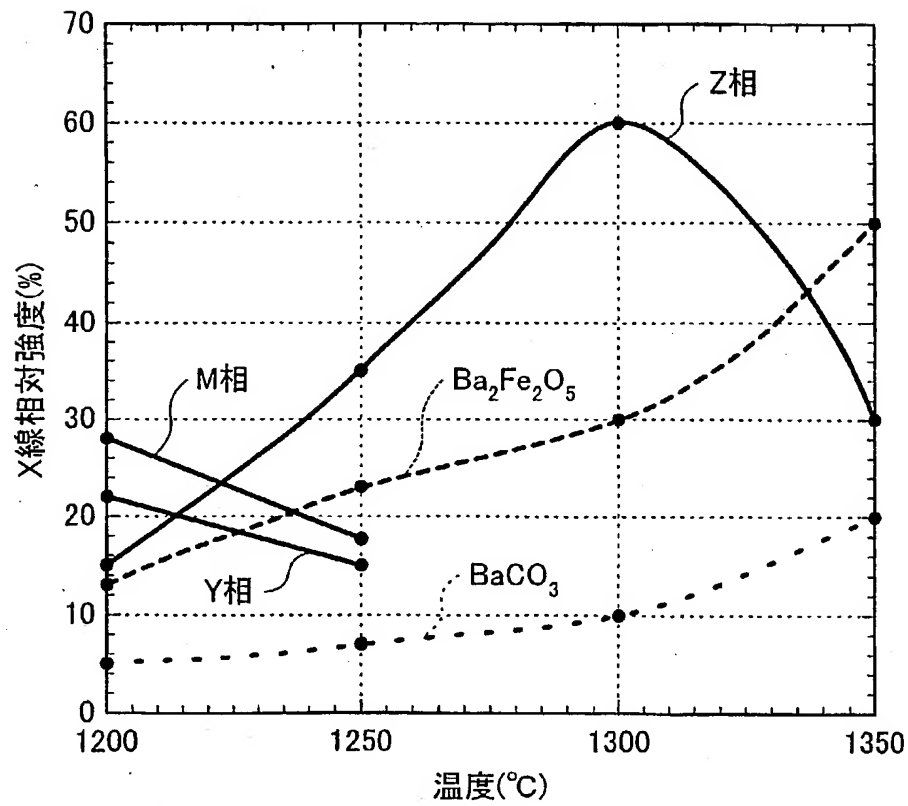
【図22】 本発明の複合積層型部品の一実施形態であるLC複合部品の一例を示す概略断面図である。

#### 【符号の説明】

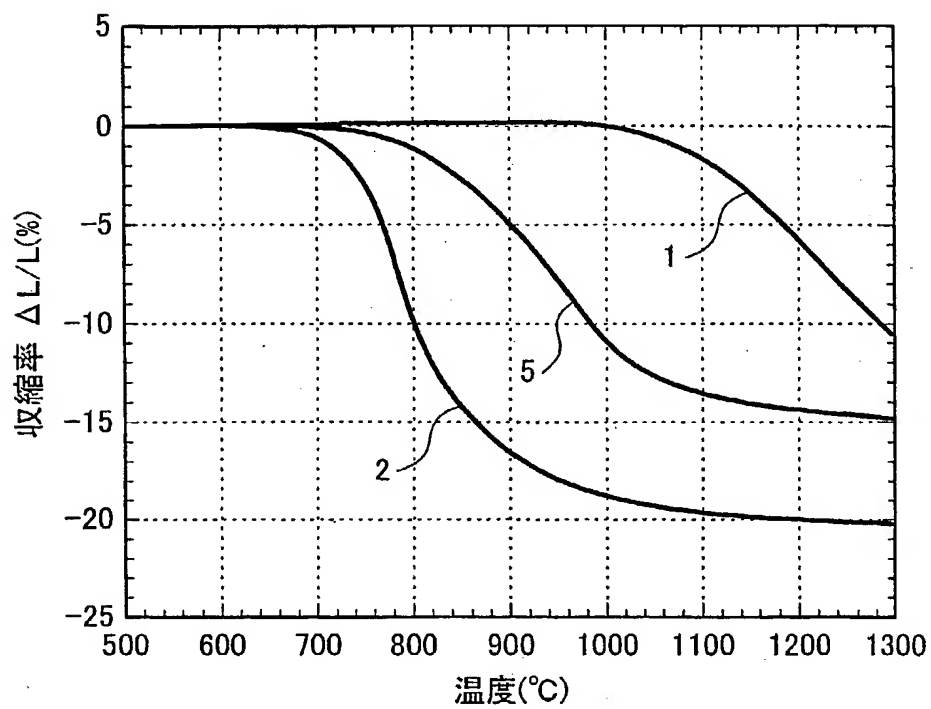
1…積層型チップピース、2…磁性フェライト層、3…内部電極、4…チップ本体、5…外部電極、11…LC複合部品、12…チップコンデンサ部、13…チップフェライト部、15…外部電極、21…セラミック誘電体層、22…内部電極、32…フェライト磁性層、33…内部電極

【書類名】 図面

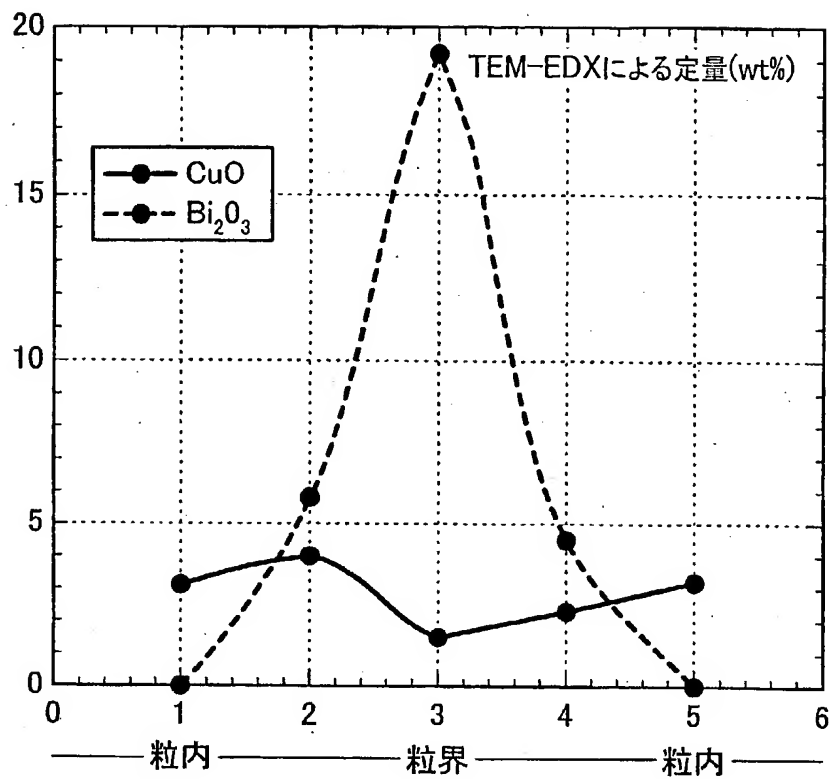
【図1】



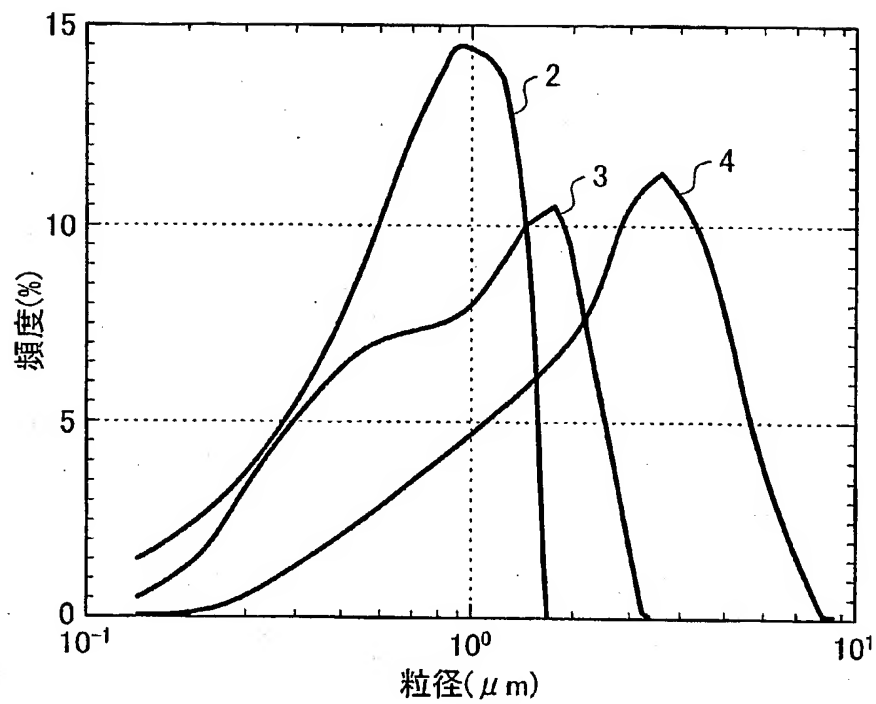
【図2】



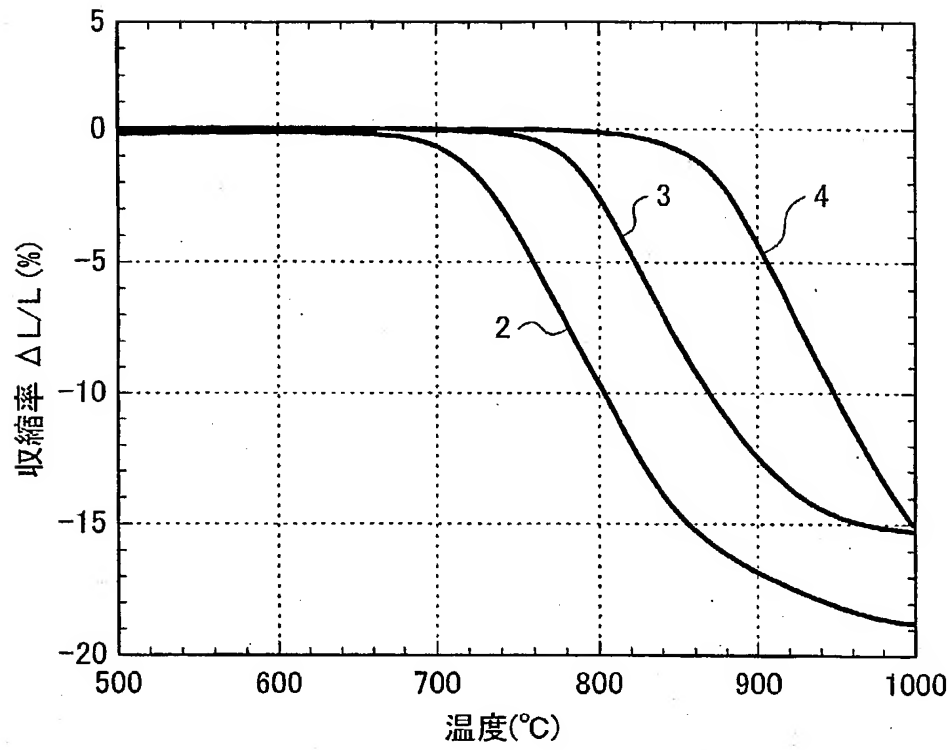
【図3】



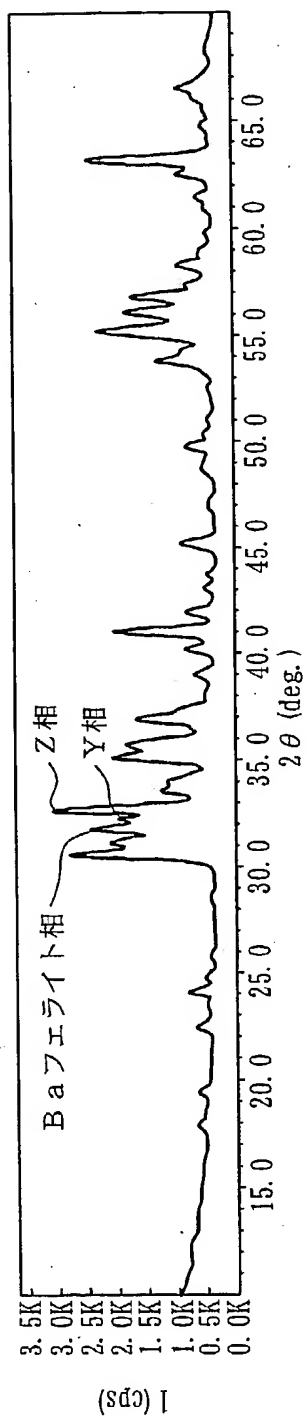
【図4】



【図5】

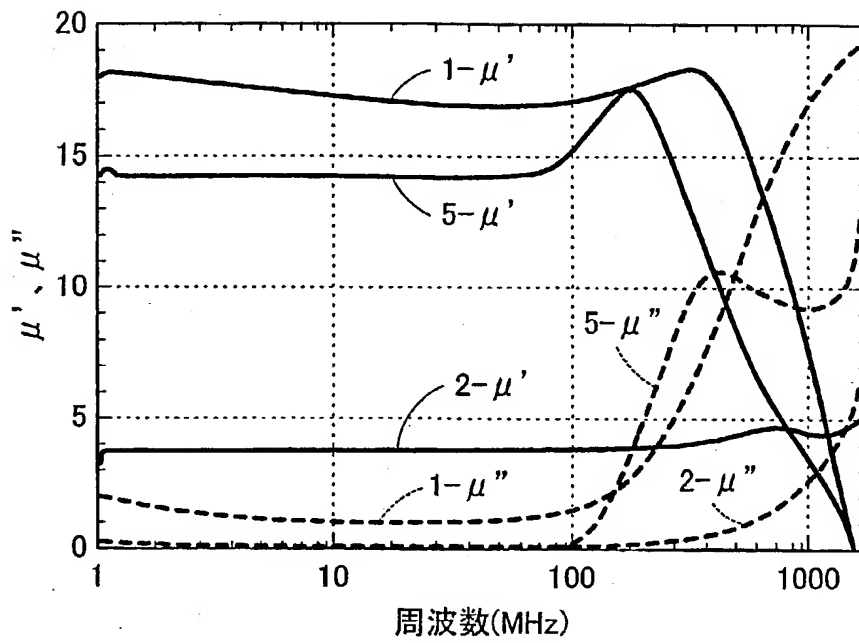


【図6】

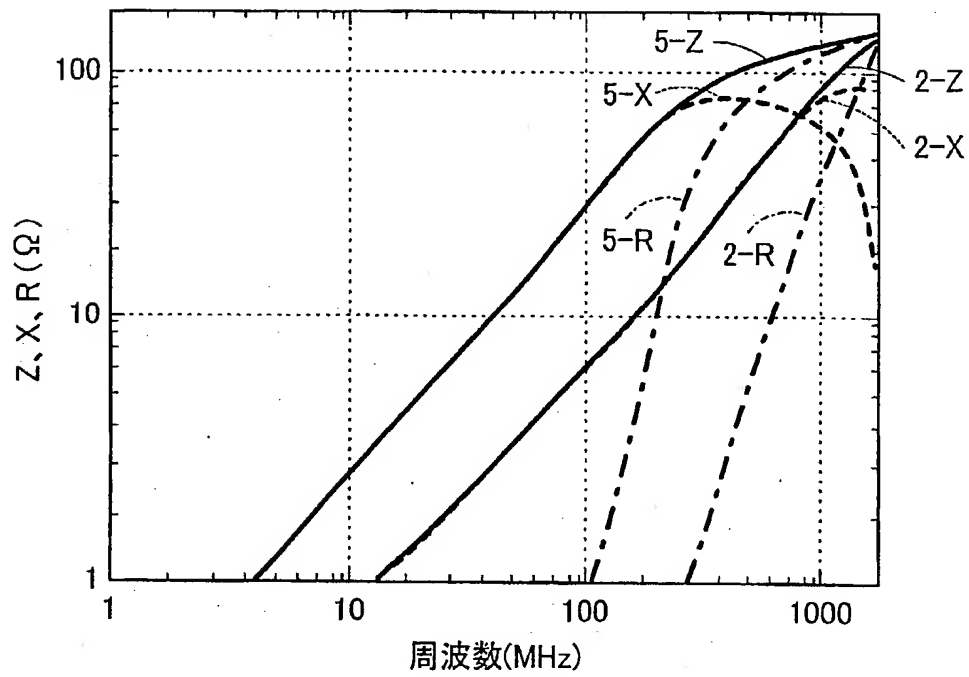




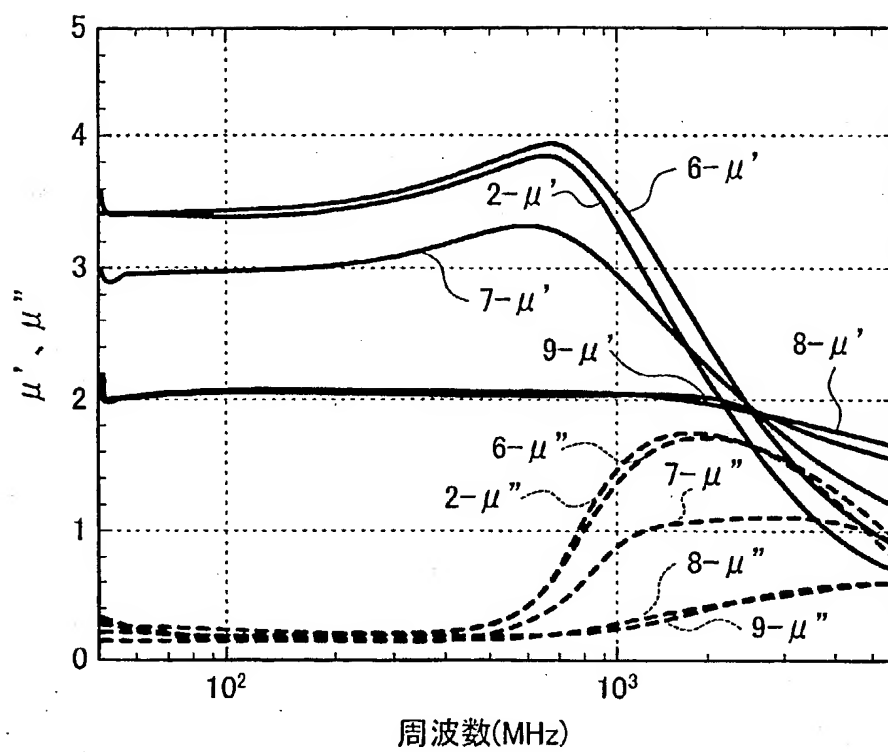
【図7】



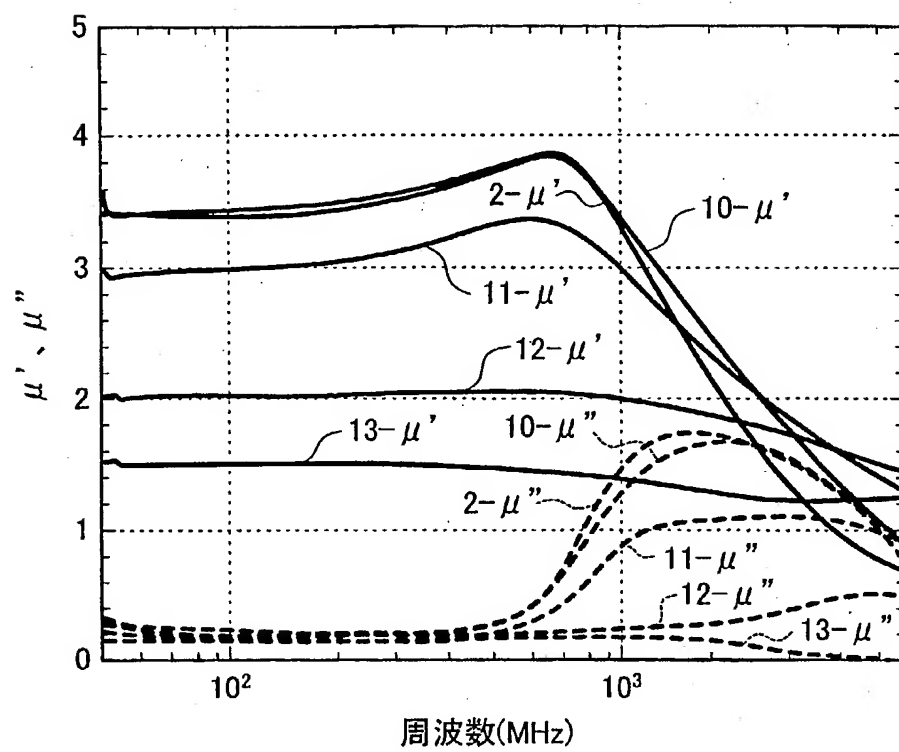
【図8】



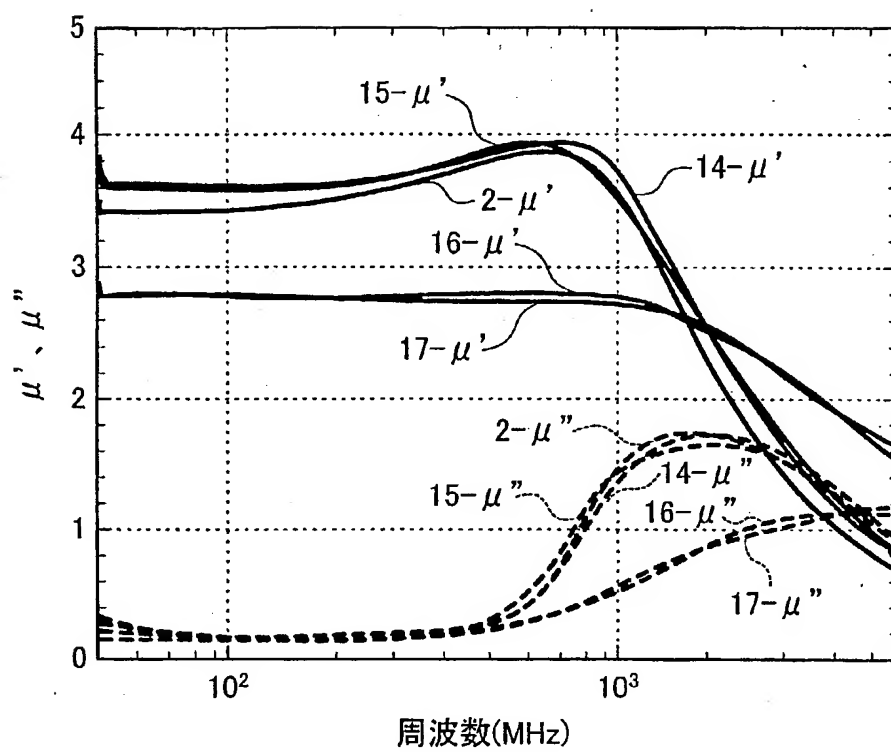
【図9】



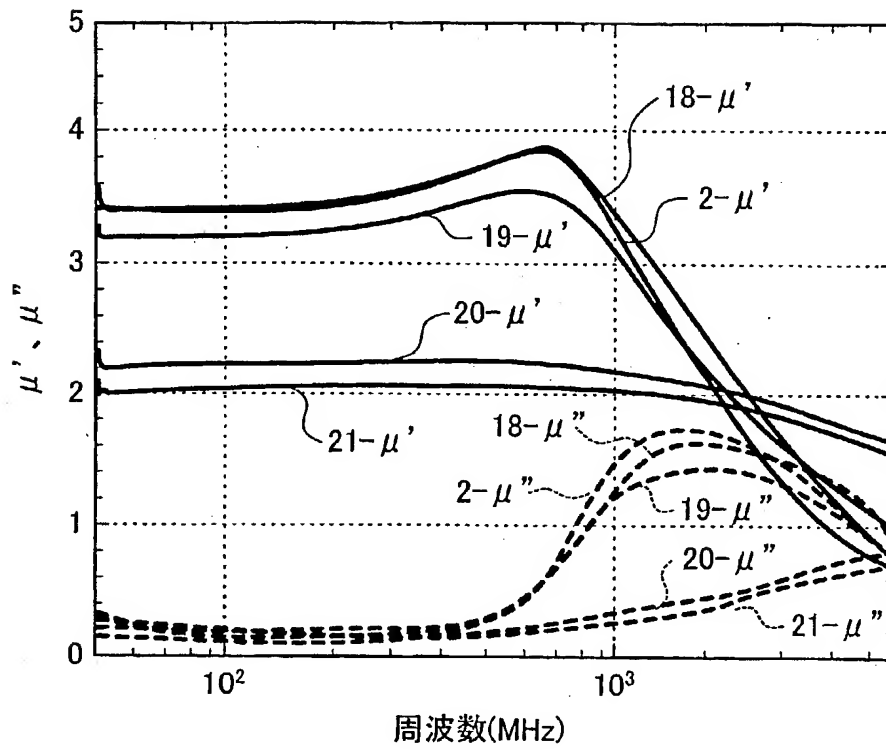
【図10】



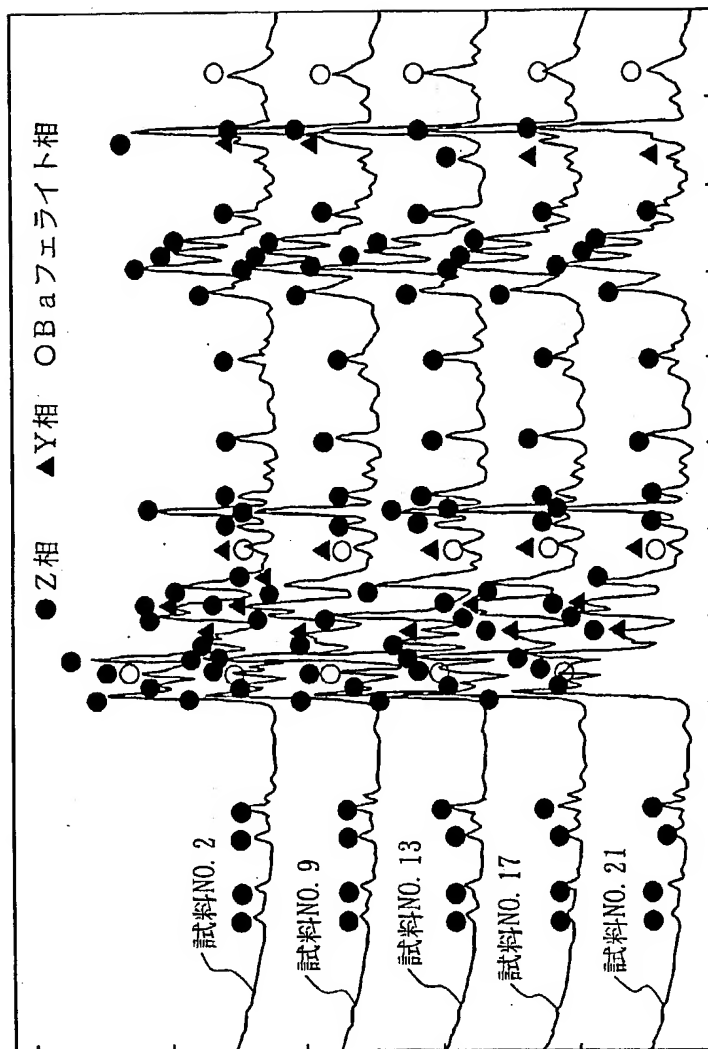
【図11】



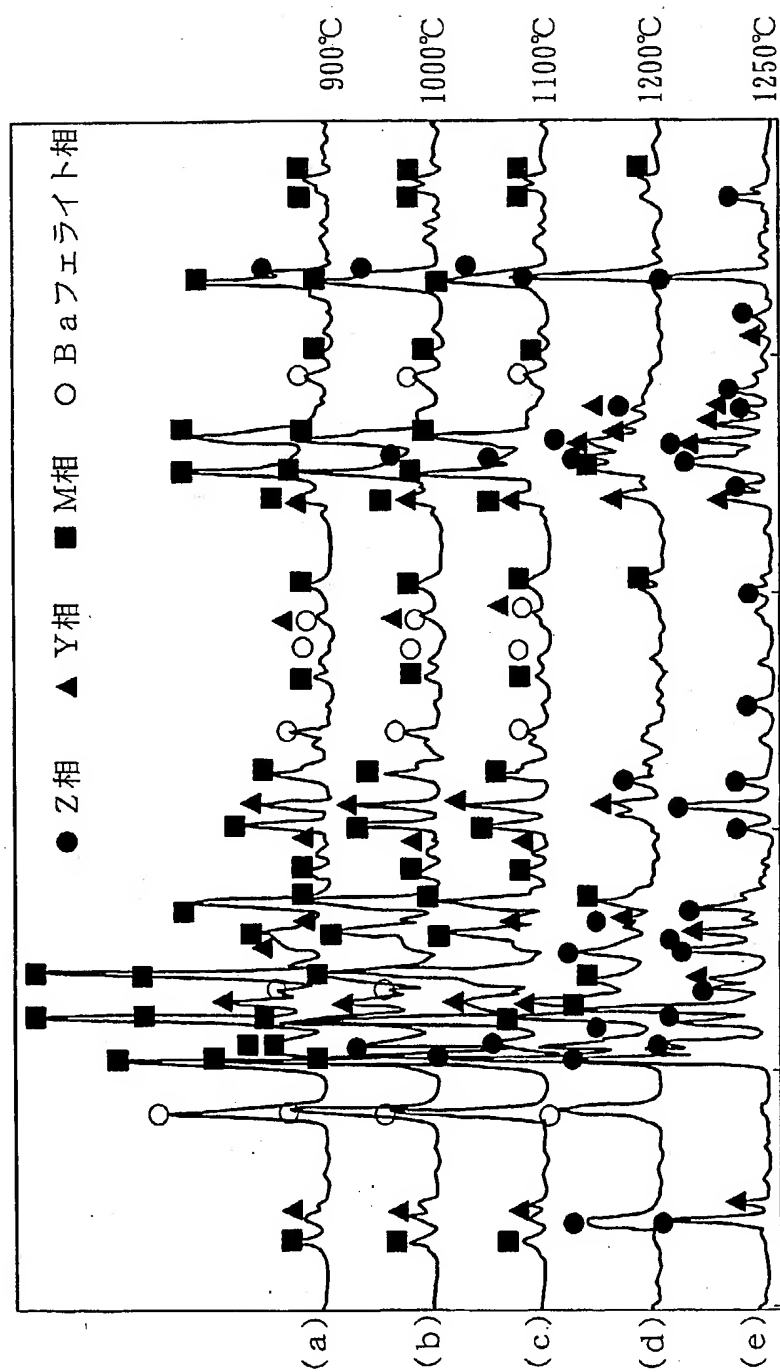
【図12】



【図13】

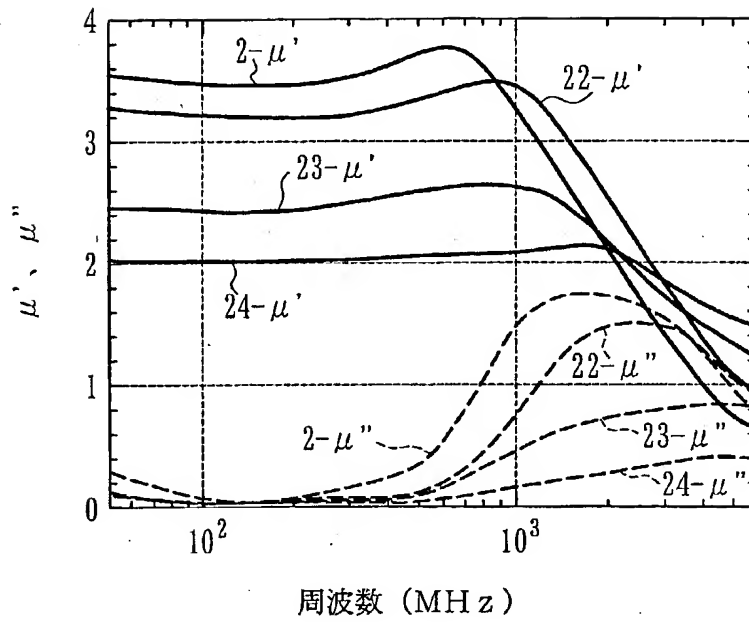


【図14】

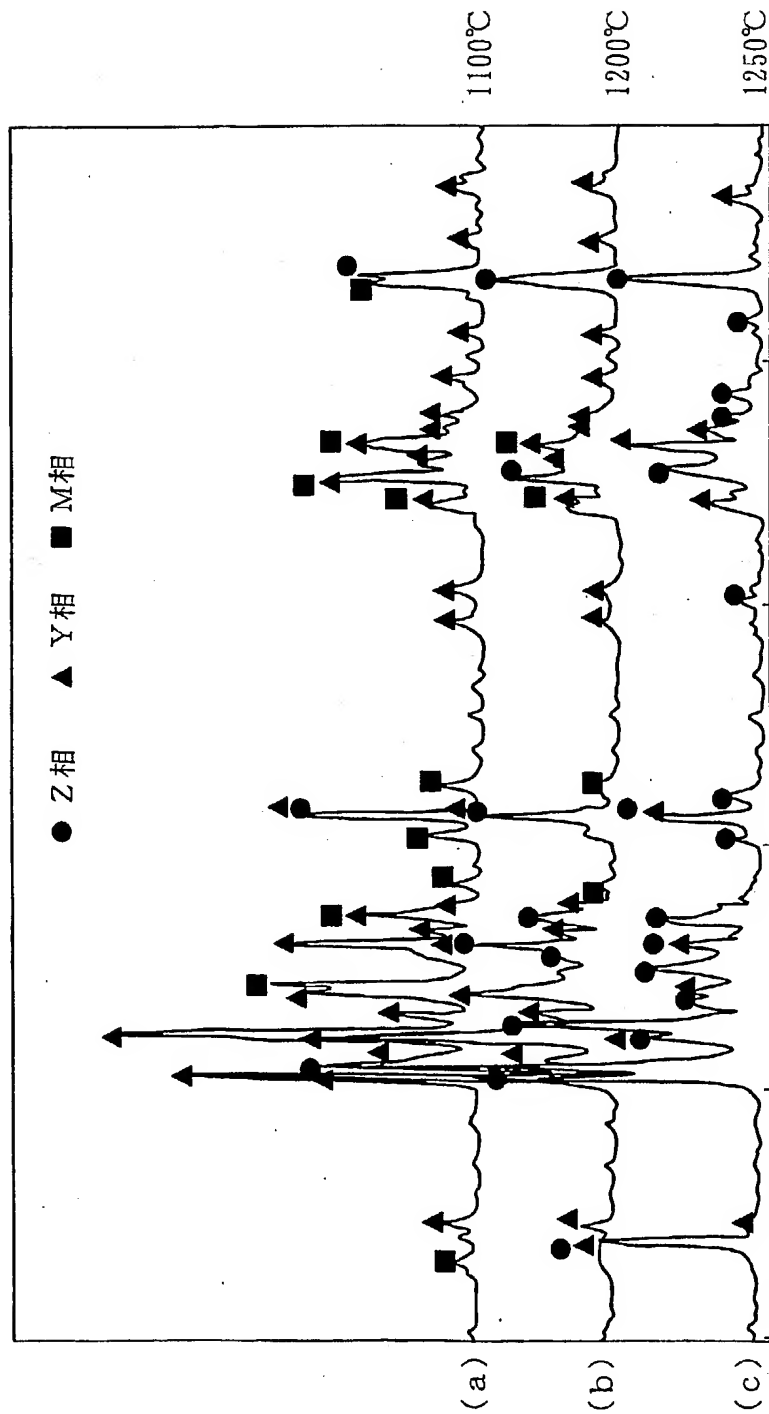




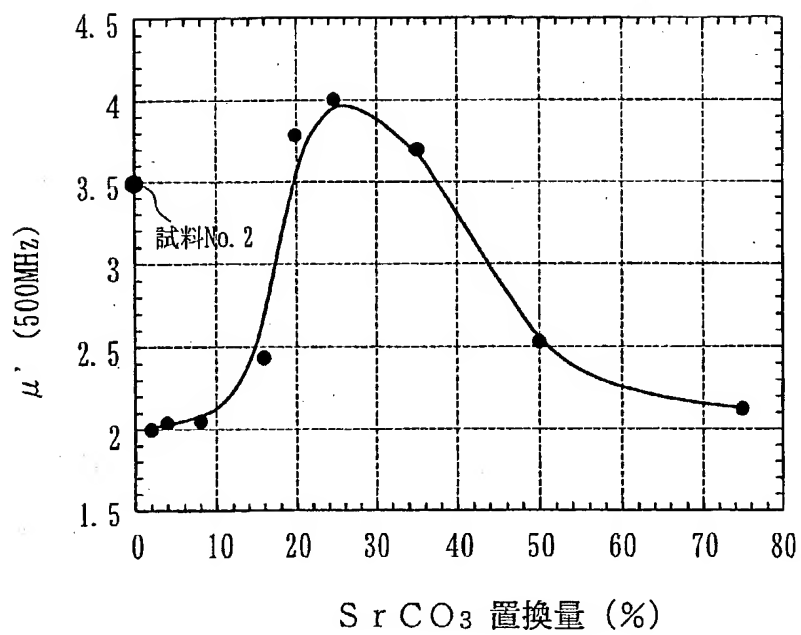
【図15】



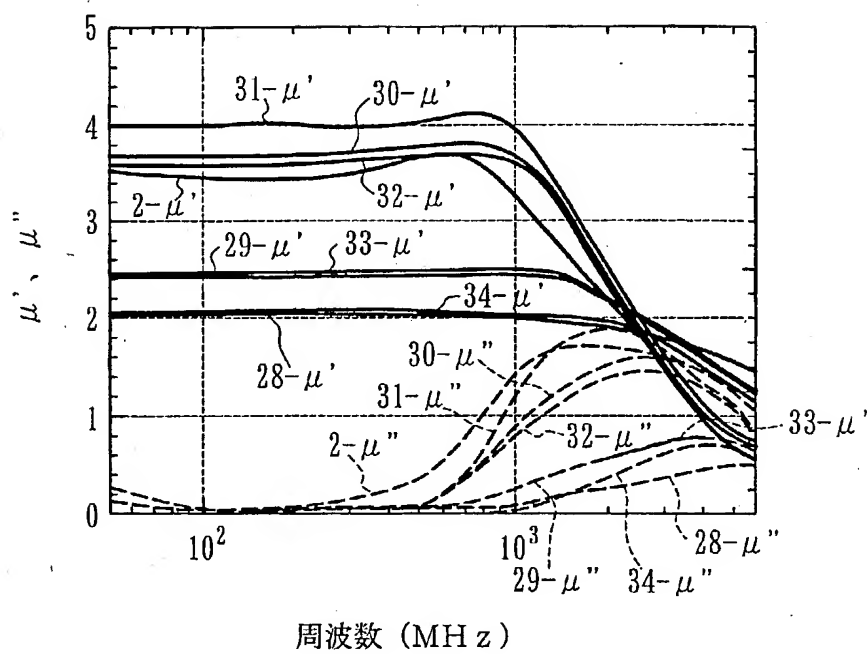
【図16】



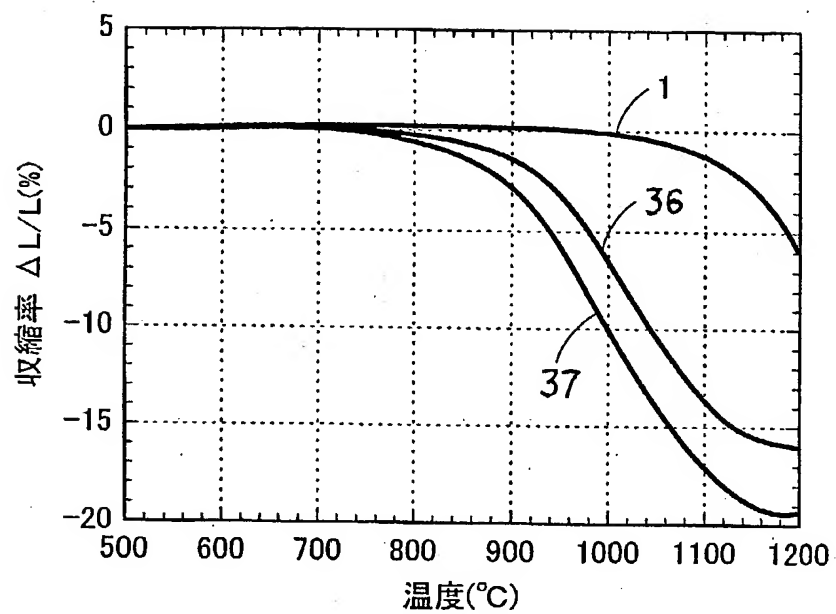
【図17】



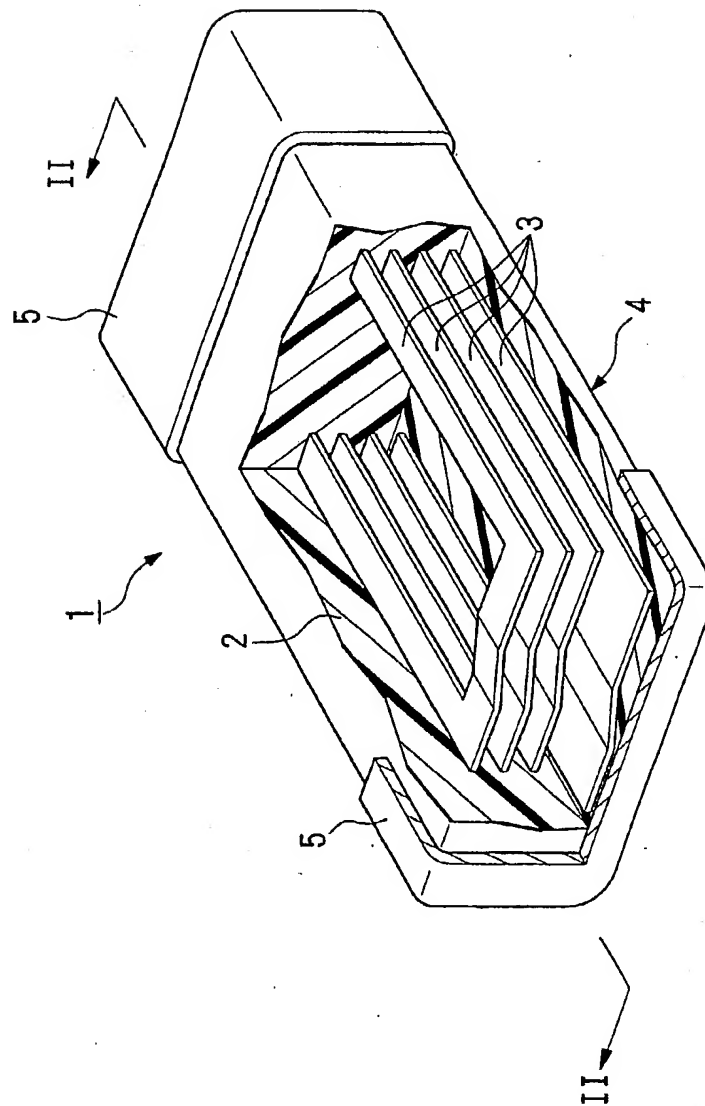
【図18】



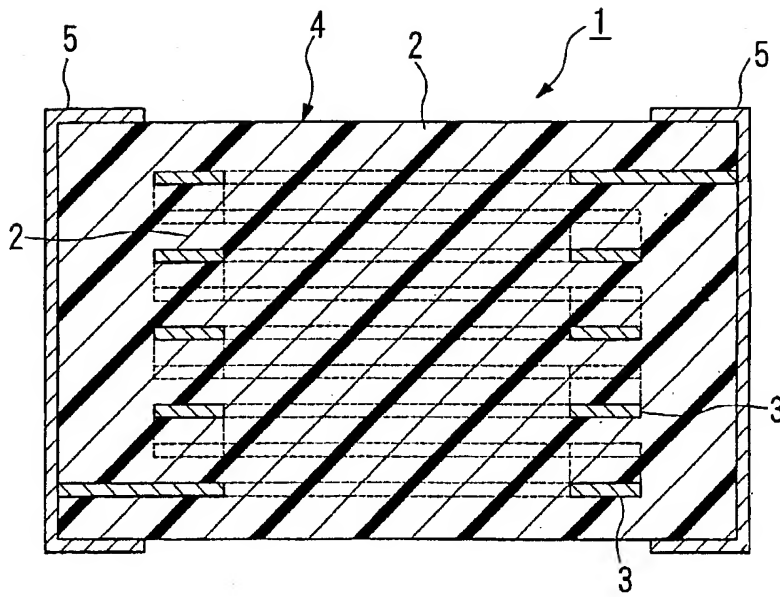
【図19】



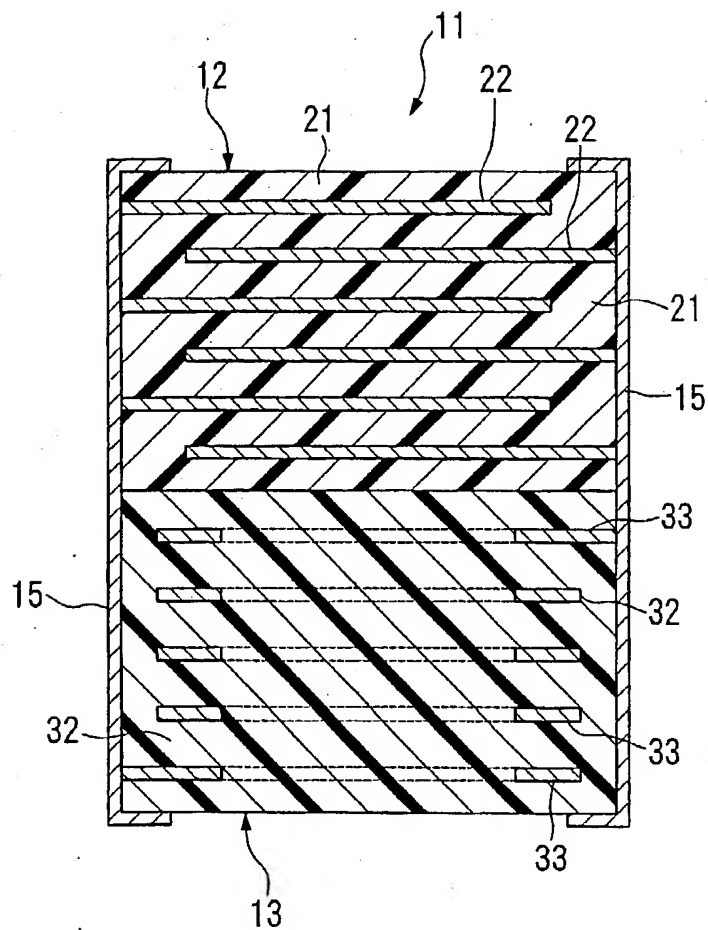
【図20】



【図21】



【図 22】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Z相を主相とする六方晶系フェライト磁性層を備えた積層型フェライト部品を提供する。

【解決手段】 磁性フェライト層2と内部電極3とが交互に積層されるとともに、内部電極3と電氣的に接続された外部電極5とを有する積層型チップビーズ1であって、磁性フェライト層2はX線回折において六方晶系フェライトのZ相 ( $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ : M=アルカリ土類金属の1種または2種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上) が主相をなし、その平均結晶粒径が1~5  $\mu m$ である磁性フェライト焼結体から構成されている。

【選択図】 図20

特2001-030250

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-030250
受付番号	50100167295
書類名	特許願
担当官	佐藤 浩聡 7664
作成日	平成13年 4月 3日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
【氏名又は名称】	ティーディーケイ株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100100077
【住所又は居所】	東京都港区赤坂5-4-11 山口建設第2ビル 6F セリオ国際特許事務所
【氏名又は名称】	大場 充

【選任した代理人】

【識別番号】	100104880
【住所又は居所】	東京都港区赤坂5-4-11 山口建設第2ビル 6F セリオ国際特許事務所
【氏名又は名称】	古部 次郎

次頁無

特2001-030250

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社